

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-238859

(43)Date of publication of application : 17.09.1993

(51)Int.Cl.

C04B 41/89

(21)Application number : 04-043579

(71)Applicant : TOKYO ELECTRIC POWER CO
INC:THE
NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 28.02.1992

(72)Inventor : FURUSE YUTAKA
ENDO YASUYUKI
TAKAHASHI TOMONORI
KOBAYASHI HIROMICHI

(54) COATED MEMBER OF CERAMIC

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a coated member of ceramics having excellent peel resistance of substrate from coated layer, improved heat resistance, thermal shock resistance and corrosion resistance.

CONSTITUTION: A coated layer is formed on the surface of a ceramic substrate of silicon nitride and the coated layer has a ground layer of an oxide having the same coefficient of thermal expansion as that of the substrate or close to that, an intermediate layer of an oxide formed on the surface of the ground layer and a surface layer of an oxide formed on the surface of the intermediate layer. The coated layer has an inclined structure of coefficient of thermal expansion sloping and gradually rising in the order of the ground layer, the middle layer and the surface layer. The ceramic substrate is selected from silicon nitride composite materials reinforced with dispersed silicon nitride and silicon carbide. The oxides are two or more selected from zircon, zirconia, alumina, mullite and yttria.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.11.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 15.02.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-238859

(43) 公開日 平成5年(1993)9月17日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 41/89		A 7038-4G		

審査請求 未請求 請求項の数5(全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平4-43579	(71) 出願人	000003687 東京電力株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番3号
(22) 出願日	平成4年(1992)2月28日	(71) 出願人	000004064 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町2番56号
		(72) 発明者	古瀬 裕 東京都調布市西つつじヶ丘2丁目4番1号 東京電力株式会社技術研究所内
		(72) 発明者	遠藤 康之 東京都調布市西つつじヶ丘2丁目4番1号 東京電力株式会社技術研究所内
		(74) 代理人	弁理士 服部 雅紀

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックコーティング部材

(57) 【要約】

【目的】 基材と被覆層の耐剥離性が良好で、耐熱性、耐熱衝撃性、耐食性に優れたセラミックコーティング部材およびその製造方法を提供する。

【構成】 窒化珪素基セラミック基材の表面に被覆層が形成され、この被覆層は、基材の熱膨張係数と同等または近い熱膨張係数を有する酸化物の下地層と、この下地層の表面に形成される酸化物の中間層と、この中間層の表面に形成される酸化物の表面層とを有する。そして、被覆層は、下地層、中間層、表面層の順に熱膨張係数が傾斜して次第に高くなる傾斜構造を有する。セラミック基材は、窒化珪素および炭化珪素分散強化窒化珪素複合材から選ばれる。酸化物は、ジルコン、ジルコニア、アルミナ、ムライト、イットリアから選ばれる2種以上である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒化珪素基セラミック基材の表面に、基材の熱膨張係数と同等または近い熱膨張係数を有する酸化物の下地層と、この下地層の表面に形成される酸化物の中間層と、この中間層の表面に形成される酸化物の表面層とを有し、前記下地層、中間層、表面層の順に熱膨張係数が傾斜して次第に高くなる傾斜構造を有することを特徴とするセラミックコーティング部材。

【請求項2】 前記酸化物はジルコン、ジルコニア、アルミナ、ムライト、イトリヤから選ばれる2種以上である請求項1に記載のセラミックコーティング部材。

【請求項3】 前記中間層は、前記下地層と前記表面層の混合層からなり、その混合割合を次第に傾斜させて前記下地層から前記表面層にいくに従い熱膨張係数が傾斜して次第に高くなる多層状の傾斜構造からなることを特徴とする請求項1に記載のセラミックコーティング部材。

【請求項4】 前記酸化物は、プラズマ溶射により窒化珪素基セラミック基材の表面に薄膜形成されることを特徴とする請求項1に記載のセラミック部材。

【請求項5】 前記窒化珪素基セラミック基材の表面に、基材の熱膨張係数と同等または近い熱膨張係数を有する酸化物を被覆した後、その酸化物の表面に順次熱膨張係数が傾斜して次第に高くなる酸化物を被覆することを特徴とするセラミックコーティング部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は耐熱性、耐熱衝撃性、耐食性に優れたセラミックコーティング部材に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、高温で過酷な条件で使用される高温構造材料としては窒化珪素、炭化珪素等のセラミック材料が知られている。耐熱性の良好なセラミック材料としては特開昭62-72582号公報に示されるジルコニア被覆層をもつ窒化珪素焼結部材が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このような窒化珪素あるいは炭化珪素は、高温耐熱材料といえども、これらの材料が高速の流速をもつ燃焼ガスに晒されると、高温酸化、高温腐食等により部材が減肉されることが多い。このため、高速の流速をもつ燃焼ガスに晒される部材については、耐久性を向上するために耐酸化性を向上させることが重要な課題である。

【0004】 この課題解決のため酸化物セラミックスを表面被覆する方法が提案されるが、このような従来の酸化物セラミックスの表面被覆方法によると、基材の表面に単に酸化物セラミックスを表面被覆するだけでは、高温で長時間使用すると、基材の熱膨張係数と酸化物セラミックスの熱膨張係数の差異に起因し、境界層で応力歪

2

が過大になるなどして被覆層が基材から剥離しやすい。

【0005】 本発明の目的は、基材と被覆層の耐剥離性が良好で、耐熱性、耐熱衝撃性、耐食性に優れたセラミックコーティング部材およびその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するための本発明によるセラミックコーティング部材は、窒化珪素基セラミック基材の表面に、基材の熱膨張係数と同等または近い熱膨張係数を有する酸化物の下地層と、この下地層の表面に形成される酸化物の中間層と、この中間層の表面に形成される酸化物の表面層とを有し、前記下地層、中間層、表面層の順に熱膨張係数が傾斜して次第に高くなる傾斜構造を有することを特徴とする。

【0007】 前記酸化物は、ジルコン、ジルコニア、アルミナ、ムライト、イトリヤから選ばれる2種以上である。前記中間層は、前記下地層と前記表面層の混合層からなり、その混合割合を次第に傾斜させて前記下地層から前記表面層にいくに従い熱膨張係数が傾斜して次第に高くなる多層状の傾斜構造からなる。

【0008】 前記酸化物は、例えばプラズマ溶射によりセラミック基材の表面に薄膜形成される。前記セラミックコーティング部材の製造方法は、窒化珪素基セラミック基材の表面に、基材の熱膨張係数と同等または近い熱膨張係数を有する酸化物を被覆した後、その酸化物の表面に順次熱膨張係数が傾斜して次第に高くなる酸化物を被覆する。

【0009】 前記下地層は緻密で基材との密着性が良好な層、前記中間層はマイクロクラック、気孔等を有し多孔隙な層、前記表面層は緻密で耐熱性を有する層が好ましい。一層当たりの厚さは5～15μm、好ましくは10μmである。全体の被覆層厚さは50～150μmで、好ましくは70～120μmである。全被覆層厚さが50μm未満であると熱膨張を吸収することができなく割れる可能性が大きく、また、全被覆層厚さが150μmを超えると被覆層が剥離しやすいからである。

【0010】

【作用】 本発明のセラミックコーティング部材によると、図1に被覆層の模式的断面図を示すように、窒化珪素基セラミック基材1の表面に形成される被覆層2のうちの下地層3から中間層4、表面層5にいくに従い熱膨張係数の値が次第に増大する傾斜被覆層構造とするため、各層間の応力歪等が吸収される機構が生成されるので、応力発生時の最大応力が低減される。これにより、熱衝撃等耐性の高いコーティング層のあるセラミック部材が得られる。

【0011】 このセラミックコーティング部材によると、表面被覆層の熱膨張係数の傾斜により熱衝撃性が向上し、高温での酸化性、腐食性が大幅に改善され、信頼性が高いセラミックコーティング部材が得られる。

【0012】

【実施例】試験片寸法幅4mm、厚さ3mm、長さ50mmのセラミック基材の表面を粗面化後、下地層および中間層を形成し、最表層にアルミナ、ジルコニアまたはイットリアの表面層を溶射により形成した。

(1) 実施例 1～10

セラミック基材は、窒化珪素、あるいは炭化珪素粒子、*

*ウィスカー等を分散強化した窒化珪素複合材を使用し、被覆層は各種酸化物を使用した。被覆層は、下地層、中間層および表面層からなる。各実施例1～10の基材、下地層、中間層、表面層は表1に示すとおりである。

【0013】

【表1】

区分	セラミック基材	下地層の材料	中間層の材料	表面層の材料	剥離までの熱サイクル数	被膜層に亀裂が発生したアニール時間
実施例 1	窒化珪素	ジルコン	ジルコン/ジルコニア	ジルコニア	50回以上	150Hr 以上
実施例 2	窒化珪素	ジルコン	ジルコン/アルミナ	アルミナ	50回以上	150Hr 以上
実施例 3	窒化珪素	ジルコン	ジルコン/イットリア	イットリア	50回以上	150Hr 以上
実施例 4	窒化珪素	ムライト	ムライト/アルミナ	アルミナ	50回以上	150Hr 以上
実施例 5	窒化珪素	ムライト	ムライト/イットリア	イットリア	50回以上	150Hr 以上
実施例 6	窒化珪素	ムライト	ムライト/ジルコニア	ジルコニア	50回以上	150Hr 以上
実施例 7	複合材	ジルコン	ジルコン/ジルコニア	ジルコニア	50回以上	150Hr 以上
実施例 8	複合材	ムライト	ムライト/アルミナ	アルミナ	50回以上	150Hr 以上
実施例 9	複合材	ムライト	ムライト/イットリア	イットリア	50回以上	150Hr 以上
実施例 10	複合材	ムライト	ムライト/ジルコニア	ジルコニア	50回以上	150Hr 以上
比較例 1	窒化珪素	—	—	アルミナ	10回	10Hr
比較例 2	窒化珪素	—	—	ジルコニア	10回	20Hr
比較例 3	複合材	—	—	アルミナ	10回	10Hr

各セラミック基材および各酸化物の材料の特性は、表2 ※【0014】
に示すとおりである。 ※ 【表2】

材料	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	融点 ($^{\circ}\text{C}$)
ジルコン ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$)	4.4 (200-900 $^{\circ}\text{C}$)	1675
ムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)	5.5 (20-1500 $^{\circ}\text{C}$)	1840
イットリア (Y_2O_3)	9.7 (20-1500 $^{\circ}\text{C}$)	2410-2415
アルミナ (Al_2O_3)	10 (20-1500 $^{\circ}\text{C}$)	2050
ジルコニア (Y_2O_3 安定化 ZrO_2)	10.6-10.9 (40-1000 $^{\circ}\text{C}$)	2285-2715
窒化珪素	3.5 (40-1200 $^{\circ}\text{C}$)	—
複合材	3.7 (40-1200 $^{\circ}\text{C}$)	—

前記表1に示すように、下地層は、ジルコンまたはムライトを使用し、表面層は、イットリア、アルミナまたはジルコニアを使用した。中間層は、前記下地層の材料と表面層の材料の割合を変化させ傾斜させた。実施例1を例にとって詳述すると、下地層はジルコン、表面層がジルコニアで中間層がジルコンとジルコニアの混合割合を変化させた。この場合、中間層を次の(1)～(11)の11層に積層した。中間層の混合割合は重量比である。

【0015】

- (1) ジルコン/ジルコニア=100:0
- (2) ジルコン/ジルコニア=100:0
- (3) ジルコン/ジルコニア=85:15
- (4) ジルコン/ジルコニア=70:30
- (5) ジルコン/ジルコニア=50:50

(6) ジルコン/ジルコニア=30:70

(7) ジルコン/ジルコニア=15:85

(9) ジルコン/ジルコニア=0:100

(10) ジルコン/ジルコニア=0:100

(11) ジルコン/ジルコニア=0:100

前記実施例2～10についても同様に表1に示す下地層と表面層をとり、中間層の混合割合を変化させた。

【0016】前記下地層、中間層と表面層を形成する時の溶射条件は次のとおりであった。

5
溶射機 : プラズマ溶射装置
アークガス : Ar-H₂ または Ar-N₂
電流 : 450~700A
電圧 : 40~70V
粉末供給量 : 2~40g/分
溶射距離 : 120mm
溶射層厚 : 下地層 50μm以下
 : 中間層 50μm以下
 : 表面層 50μm以下

(2) 比較例 1~3

比較例1~3は、被覆層の形成にあたり、前記表1に示すように、セラミック基材の表面に直接表面層を形成した。つまり、下地層および中間層を形成しなかった。表面層の溶射条件は、前記実施例1~10と同様であった。

【0017】熱サイクル試験

前記実施例1~10および前記比較例1~3の材料を1400℃長時間アニールおよび1400℃の電気炉中で30分間加熱保持した後、大気中へ取り出し、空冷する熱サイクル試験を繰り返して実施し、各材料について表20

【0018】その結果を表1に示す。前記実施例1~10は、1400℃-150hrアニールおよび室温-1

6
400℃の熱サイクルを50回実施したが、剥離、クラック等の異常は発生しなかった。前記比較例1~3は、サイクル10回で剥離した。

【0019】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のセラミックコーティング部材によると、基材と被覆層の耐剥離性が良好で、耐熱性、耐熱衝撃性、耐食性に優れているという効果がある。また、本発明のセラミックコーティング部材の製造方法によると、簡便な方法によって、被覆層の耐剥離性が良好で、耐熱性、耐熱衝撃性、耐食性に優れたセラミックコーティング部材が得られるという効果がある。

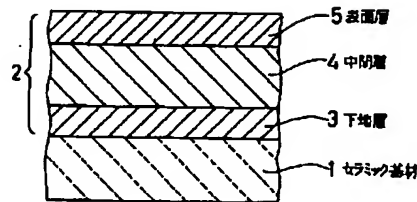
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の被覆層の構造を示す模式的断面図である。

【符号の説明】

- 1 セラミック基材
- 2 被覆層
- 3 下地層
- 4 中間層
- 5 表面層

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 高橋 知典
愛知県知多市新舞子字北畑151番地

(72)発明者 小林 廣道
三重県四日市市浮橋1丁目11番地の1